

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Publication Number: Hei 11-297474

(43) Date of publication of application: October 29, 1999

(12) Patent Laid-open Official Gazette (A)

5	(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	Identification Symbol	FI	
	H 05 B 33/22		H 05 B 33/22	B
	C 09 K 11/06	645	C 09 K 11/06	645
	H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	A

The Number of Claims: 6 OL (7 pages in total)

10 Request of Examination: not made

(21) Application number: Hei 10-94319

(22) Date of filing: April 7, 1998

(71) Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

1006, Ohazakadoma, Kadoma-shi Osaka, Japan

15 (72) Inventor: Masao FUKUYAMA

c/o Matsushita Research Institute Tokyo Inc.

3-10-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi Kanagawa, Japan

(72) Inventor: Mutsumi SUZUKI

c/o Matsushita Research Institute Tokyo Inc.

20 3-10-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi Kanagawa, Japan

(72) Inventor: Akihito MIYAMOTO

c/o Matsushita Research Institute Tokyo Inc.

3-10-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi Kanagawa, Japan

(74) Representatives: Patent attorney:

25 Tomoyuki TAKIMOTO et al.

(54) Title of the Invention: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57) [Abstract]

[Object] The object is to provide an organic electroluminescent element in which the emission efficiency is high and deterioration in luminance is small at the drive lifetime.

30 [Solving Means] An organic electroluminescent element includes a buffer layer which is

provided in contact with a cathode and is a layer containing a porphyrin compound or an aromatic amine compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less or a layer containing a specific porphyrin compound. The organic electroluminescent element in which the emission efficiency is high and deterioration in luminance is small at the drive lifetime is provided.

[Scope of Claim]

[Claim 1] An organic electroluminescent element which has an organic layer between a pair of electrodes, characterized in that:

a buffer layer provided in contact with a cathode within the pair of electrodes contains at least a porphyrin compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less.

[Claim 2] The organic electroluminescent element described in claim 1, characterized in that the porphyrin compound is the one shown in the general formula (1).

[Chemical Formula 1]

(1)

(It is to be noted that  $R_1$  to  $R_8$  denote the same or different hydrogen atoms, halogens, or monovalent organic residues.  $R_1$  and  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$ , and  $R_7$  and  $R_8$  may form a ring in combination.  $A_1$  denotes  $-N=$  or  $-CR_9=$ ,  $R_9$  is a hydrogen atom, a halogen, or a monovalent organic residue, and  $M_1$  is a hydrogen atom, a metal atom, a metal oxide, a metal halide, or a metal containing a monovalent organic residue.)

[Claim 3] An organic electroluminescent element which has an organic layer between a pair of electrodes, characterized in that:

a buffer layer is provided in contact with a cathode within the pair of electrodes and contains at least an aromatic amine compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less.

[Claim 4] The organic electroluminescent element described in any one of claims 1 to 3, characterized in that the metal having a work function of 4.0 eV or less is an alkali metal or an alkali earth metal.

[Claim 5] An organic electroluminescent element which has an organic layer between a pair of electrodes, characterized in that:

a buffer layer provided in contact with a cathode within the pair of electrodes contains a porphyrin compound described by the general formula (2).

[Chemical Formula 2]

(2)

(It is to be noted that  $R_{10}$  to  $R_{17}$  denote the same or different hydrogen atoms, halogens, or monovalent organic residues.  $A_2$  denotes  $-N=$  or  $-CR_{18}=$ ,  $R_{18}$  is a hydrogen atom, a halogen, or a monovalent organic residue, and  $M_1$  is a metal containing a hydrogen atom, a metal atom, a metal oxide, a metal halide, or a monovalent organic residue.)

[Claim 6] The organic electroluminescent element described in any one of claims 1 to 5 characterized in that the cathode is formed of a metal having a work function of 4.0 eV or more.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention] The present invention relates to an organic electroluminescent element which is a widely used light emitting element as various display devices and in particular, has a low driving voltage, high luminance, and excellent stability.

[0002]

[Related Art] An electroluminescent element can perform brighter and more vivid display than a liquid crystal element since it is self-light emissive; therefore, it has been studied by many researchers. These days, as an electroluminescent element which has reached the level of practical use and been commercialized, there is an element using ZnS which is an inorganic material. However, such an inorganic electroluminescent element has not been widely used yet because it is required to have a driving voltage of approximately 200 V for emitting light.

[0003] Compared to this, an organic electronic field light emitting element which is an electronic field light emitting element using an organic material has conventionally been far from the level of practical use; however, characteristics thereof have remarkably progressed owing to a stacked-layer structure element developed by C. W. Tang et al. in Kodak company in 1987. (Appl. Phys. Lett., vol. 51, p. 913, 1987) They stacked a fluorescent substance having a stabilized deposition film structure and capable of transporting an electron and an organic material capable of transporting a hole and injected both carriers in the fluorescent substance, thereby succeeding in performing light emission.

[0004] Accordingly, light emission efficiency of the organic electroluminescent element is improved and light emission of 1000 cd/m<sup>2</sup> or higher can be obtained with a voltage of 10 V or

lower. Basic light emission characteristics of such an organic electroluminescent element are extremely excellent. One of the biggest problems preventing the practical application is a lack of stability. In specific, emission luminance is deteriorated, a region where no light is emitted called a dark spot is generated, or destruction is caused due to a short-circuit of an element. A problem of a boundary between a cathode and an organic layer is considered as one of factors of such deterioration in characteristics. In order to solve the problem, it is examined that an organic layer which is in contact with a cathode is improved.

[0005] In specific, it is disclosed that between an organic light emitting layer and a cathode, a boundary layer formed of an aromatic amine compound (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 6-267658), or an electron injection layer containing an alkali metal compound (Japanese Patent Laid-Open No. Hei 9-17574) is provided, and the like; however, these are not enough.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] In the aforementioned related art, it is a big problem that emission luminance is deteriorated, and a region where no light is emitted called a dark spot is generated, which leads to insufficient stability.

[0007] It is an object of the invention to provide an organic electroluminescent element in which emission efficiency is high and drop in luminance is small at the drive lifetime.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The invention is an organic light emitting element having a buffer layer which is provided in contact with a cathode and is a layer containing at least a porphyrin compound or an aromatic amine compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less, or a layer containing a specific porphyrin compound.

[0009] With such a structure, an organic electroluminescent element in which emission efficiency is high and a drop in luminance is small at the drive lifetime is provided.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The invention described in claim 1 of the invention is an organic electroluminescent element which has an organic layer between a pair of electrodes and a buffer layer which is provided in contact with a cathode within the pair of electrodes and contains a porphyrin compound and a metal having a work function of 4.0 eV or lower.

Although the porphyrin compound is usually considered as a hole transporting material, electron

injection from a cathode is improved by using it in the aforementioned structure; therefore it has such an effect that emission efficiency is higher and the drive lifetime is lengthened.

[0011] In the invention described in claim 2, a porphyrin compound is expressed by the general formula (3).

5 [0012]

[Chemical Formula 3]

(3)

[0013] (It is to be noted that  $R_1$  to  $R_8$  denote the same or different hydrogen atoms, halogens, or monovalent organic residues.  $R_1$  and  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$ , and  $R_7$  and  $R_8$  may form a ring in combination.  $A_1$  denotes  $-N =$  or  $-CR_9 =$ ,  $R_9$  is a hydrogen atom, a halogen, or a monovalent organic residue, and  $M_1$  is a hydrogen atom, a metal atom, a metal oxide, a metal halide, or a metal containing a monovalent organic residue.)

Accordingly, as the monovalent organic residues of  $R_1$  to  $R_9$ , alkyl groups which may diverge or are not required to diverge, substituted or unsubstituted aryl groups, unsaturated hydrocarbon groups such as vinyl groups or allyl groups, carboxyl groups, carboxyalkyl groups, hydroxyl groups, alkoxyl groups, acyl groups, alkyloxy groups, aryloxy groups, alkylthio groups, arylthio groups, nitro groups, amino groups, aminoalkyl groups, cyano groups, cyanoalkyl groups, substituted or unsubstituted three or more membered heterocycles, or the like can be used. Further,  $R_1$  and  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ ,  $R_5$  and  $R_6$ , and  $R_7$  and  $R_8$  may form a ring in combination. In particular, in the case of forming a benzene ring, a naphthalene ring, or the like which is an aromatic group ring, a compound group called a benzoporphyrin compound, a phthalocyanine compound, a naphthalocyanine compound, or the like is formed. Such a compound has such an effect that a ring in which stability is improved can be obtained.

[0014] Further,  $M_1$  is a metal containing two hydrogen atoms, one or two metal atoms, a metal oxide, a metal halide, or a monovalent organic residue. As the metal atom, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Cr, Al, Ga, Sn, Si, Ge, Sc, Ti, Pb, V, Pt, Pd, Cd, or the like can be used. Furthermore, as the monovalent organic residue, an alkyl group which may diverge or are not required to diverge, a substituted or unsubstituted aryl group, an unsaturated hydrocarbon group such as a vinyl group or an allyl group, a carboxyl group, a carboxyalkyl group, a hydroxyl group, an alkoxyl group, an acyl group, an alkyloxy group, an

aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, a nitro group, an amino group, an aminoalkyl group, a cyano group, a cyanoalkyl group, a substituted or unsubstituted three or more membered heterocycle, or the like can be used.

- [0015] Specifically, porphin, ethioporphin, mesoporphin, protoporphin, protoporphin zinc, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin copper, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin magnesium, 5,10,15,20-tetraphenylporphin, 5,10,15,20-tetraphenylporphin copper, 5,10,15,20-tetrapyritylporphin, tetrabenzoporphin, 5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,7,12,17-tetra-*t*-butyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin copper, nonmetal phthalocyanine, copper phthalocyanine, lead phthalocyanine, zinc phthalocyanine, magnesium phthalocyanine, cobalt phthalocyanine, tin phthalocyanine, tin chloride phthalocyanine, aluminum chloride phthalocyanine, titanyl phthalocyanine, naphthalocyanine, copper naphthalocyanine copper, cobalt naphthalocyanine, copper-4,4',4'',4'''-tetraazaphthalocyanine, and the like are cited.

- [0016] The invention described in claim 3 is an organic electroluminescent element having an organic layer between a pair of electrodes and a buffer layer which is provided in contact with a cathode within the pair of electrodes and contains at least an aromatic amine compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less. Although the aromatic amine compound is usually considered as a hole transporting material, when used in the aforementioned structure, electron injection from a cathode occurs easily, and emission efficiency is considerably increased; therefore, it has such an effect that a drop in luminance in the driving time can be made small.

- [0017] The aforementioned aromatic amine compound may be the one which is usually used for an organic electroluminescent element: an aromatic third amine compound, starburst amine, aromatic amine oligomer, or the like. In particular, the aromatic amine compounds disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. Hei 7-126615, Japanese Patent Laid-Open No. Hei 7-331238, and Japanese Patent Laid-Open No. Hei 8-100172 have an improved heat resistance; therefore, they are optimal. Further, as the metal having a work function of 4.0 eV or less, there are an alkali metal, an alkali earth metal, a rare earth metal, scandium, yttrium, and the like.

[0018] In the invention described in claim 4, a metal having a work function of 4.0 eV or less may be an alkali metal or an alkali earth metal, and Li, Mg, Ca, Sr, and the like are particularly preferable. As a method for forming the aforementioned buffer layer, a method where the aforementioned porphyrin compound or aromatic amine compound and the metal having a work  
5 function of 4.0 eV or less are deposited from different deposition sources by a vacuum deposition method is preferable; however, another thin film forming method may also be used. The aforementioned buffer layer may have a film thickness of 0.5 nm or more. Even when the film thickness is increased, a change in characteristics is small.

[0019] The invention described in claim 5 is an organic electroluminescent element having an  
10 organic layer between a pair of electrodes and a buffer layer which is provided in contact with a cathode within the pair of electrodes and contains the porphyrin compound described by the general formula (4).

[0020]

[Chemical Formula 4]

(4)

[0021] (It is to be noted that  $R_{10}$  to  $R_{17}$  denote the same or different hydrogen atoms, halogens, or monovalent organic residues.  $A_2$  denotes  $-N=$  or  $-CR_{18}=$ ,  $R_{18}$  is a hydrogen atom, a halogen, or a monovalent organic residue, and  $M_1$  is a metal containing a hydrogen atom, a metal atom, a metal oxide, a metal halide, or a monovalent organic residue.)

20 Further, as the monovalent organic residues of  $R_{10}$  to  $R_{18}$ , alkyl groups which may diverge or are not required to diverge, substituted or unsubstituted aryl groups, unsaturated hydrocarbon groups such as vinyl groups or allyl groups, carboxyl groups, carboxyalkyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, acyl groups, alkyloxy groups, aryloxy groups, alkylthio groups, arylthio groups, nitro groups, amino groups, aminoalkyl groups, cyano groups, cyanoalkyl groups, substituted or  
25 unsubstituted three or more membered heterocycles, or the like can be used.

[0022] Further,  $M_1$  is a metal containing two hydrogen atoms, one or two metal atoms, a metal oxide, a metal halide, or a monovalent organic residue. As the metal atom, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Cr, Al, Ga, Sn, Si, Ge, Sc, Ti, Pb, V, Pt, Pd, Cd, or the like can be used. Furthermore, as the monovalent organic residue, an alkyl group which  
30 may diverge or are not required to diverge, a substituted or unsubstituted aryl group, an

unsaturated hydrocarbon group such as a vinyl group or an allyl group, a carboxyl group, a carboxyalkyl group, a hydroxyl group, an alkoxyl group, an acyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, a nitro group, an amino group, an aminoalkyl group, a cyano group, a cyanoalkyl group, a substituted or unsubstituted three or more membered heterocycle, or the like can be used.

[0023] Specifically, porphin, ethioporphin, mesoporphin, protoporphin, protoporphin zinc, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin copper, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphin magnesium, 5,10,15,20-tetraphenylporphin, 5,10,15,20-tetraphenylporphin copper, 5,10,15,20-tetrapyrilporphin, 5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 2,7,12,17-tetra-*t*-butyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin, 5,10,15,20-tetraphenyl-5,10,15,20-tetraazaporphyrin copper, and the like are cited.

[0024] The invention described in claim 6 is an organic electroluminescent element including a cathode formed of a metal having a work function of 4.0 eV or more, which is described in any one of claims 1 to 5, and has such an effect that the element having high emission efficiency and long drive lifetime can be obtained. Specifically, aluminum, silver, copper, gold, tin, indium, manganese, nickel, platinum, and the like are preferable. Note that as a light emitting material, various fluorescence materials such as various fluorescent metal complex compounds; a fluorescent organic pigment compound such as an oxazole derivative or a styryl derivative; or a fluorescent high molecular compound such as polyparaphenylenevinylene can be used. Further, various fluorescent materials such as quinacridone, coumarin, rubrene, and perylene as dopant are added to a light emitting layer, thereby an organic electroluminescent element having higher efficiency, higher luminance, and higher reliability can be manufactured.

[0025] Further, although the followings are cited as an element structure of the invention, it may be any structure as far as a buffer layer is provided in contact with a cathode. In addition, normally, an anode and a cathode are stacked in this order over a substrate. Meanwhile, a cathode and an anode may be stacked in this order over a substrate.

[0026] Anode / light emitting layer / buffer layer / cathode

Anode / hole transporting layer / light emitting layer / buffer layer / cathode



Anode / hole injection layer / hole transporting layer / light emitting layer / buffer layer / cathode  
Anode / hole transporting layer / light emitting layer / electron transporting layer / buffer layer /  
cathode

Anode / hole injection layer / hole transporting layer / light emitting layer / electron transporting  
5 layer / buffer layer / cathode  
[0027]

[Embodiment] Hereinafter, a specific example of the invention is described.

[0028] In the following embodiment, an element structure is described as a typical example, in  
which unsubstituted triphenyl amine tetramer (TPT) shown in (Chemical formula 5) as a hole  
10 transporting material, tris(8-quinolinol)aluminum (hereinafter referred to as Alq) as a light  
emitting material, and aluminum as a cathode are used and an anode, a hole transporting layer, a  
light emitting layer, a buffer layer, and a cathode are stacked in this order; however, it is needless  
to say that the invention is not limited to this structure.

[0029]

15 [Chemical Formula 5]  
(5)

[0030] (Embodiment Mode 1) An electroluminescent element of this embodiment has a structure  
in which a hole transporting layer 3, a light emitting layer 4, a buffer layer 5, and a cathode 6 are  
deposited in this order over a glass substrate 1 over which an ITO electrode is formed in advance  
20 as a transparent electrode 2 so as to be manufactured, as shown in FIG. 1.

[0031] First, a glass substrate (ITO electrode formed) which was thoroughly washed, TPT, Alq,  
copper phthalocyanine, aluminum, and lithium were set in a deposition device. After air was  
evacuated up to  $2 \times 10^{-6}$  torr, the set TPT was deposited at a rate of 0.1 nm per second so that a  
hole transporting layer was formed in 50 nm thick. Subsequently, the set Alq as a light emitting  
25 material was deposited at a rate of 0.1 nm per second so that a light emitting layer with a film  
thickness of 25 nm was formed.

[0032] Next, copper phthalocyanine and lithium were deposited from different deposition  
sources, and a buffer layer of 25 nm thick formed of copper phthalocyanine and lithium was  
stacked. After that, aluminum was deposited at a rate of 0.5 nm per second, and the thickness  
30 was 150 nm. Note that these deposition were sequentially performed in vacuum and the film

thickness was monitored by a crystal oscillator.

[0033] After the element was manufactured, the electrode was immediately extracted in dry nitrogen, and subsequently, characteristics measurement was performed. Here, emission efficiency of the obtained element was defined by a value in the case where emission luminance was 500 cd/m<sup>2</sup>. Further, the drive lifetime was defined by the time until the luminance becomes 500 cd/m<sup>2</sup> which was half of the initial luminance when drive was performed with a constant current while setting the initial luminance to be 1000 cd/m<sup>2</sup>.

[0034] Consequently, in this embodiment, the light emission characteristic was 3.1 cd/A and the drive lifetime was 510 hours.

[0035] On the other hand, an organic electroluminescent element was formed in the same way except that a buffer layer was not provided for comparison and the characteristics were examined. As a result, the emission efficiency was 0.7 cd/A and the drive lifetime was an hour or less.

[0036] As described above, it was confirmed that the organic electroluminescent element of this embodiment was considerably improved in the emission efficiency and the drive lifetime.

[0037](Embodiment 2) In this embodiment, an organic electroluminescent element was formed in the same way as Embodiment 1 except that a mixed film of a porphyrin compound shown in (Table 1) and lithium was used as a buffer layer and the characteristics were evaluated.

[0038] The result was shown in (Table 1) below.

[0039]

[Table 1]

Porphyrin compound	Emission efficiency (cd/A)	Drive lifetime (time)
5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphin copper	2.8	350
Zinc phthalocyanine	2.9	440
Tin chloride phthalocyanine	3.1	420
Copper naphthalocyanine	3.0	430

[0040] By (Table 1), it was confirmed that the organic electroluminescent element of this

embodiment was considerably improved in the emission efficiency and the drive lifetime.

[0041](Embodiment 3) In this embodiment, an organic electroluminescent element was formed in the same way as Embodiment 1 except that a mixed film of copper phthalocyanine and a metal shown in (Table 2) was used as a buffer layer and the characteristics were evaluated.

5 [0042] The result was shown in (Table 2) below.

[0043]

[Table 2]

Metal	Work function (eV)	Emission efficiency (cd/A)	Drive lifetime (time)
Lithium	2.9	3.1	510
Magnesium	3.7	2.8	450
Calcium	2.9	2.9	490
Aluminum	4.3	0.8	1
Silver	4.3	0.5	1

10 [0044] By (Table 2), it was confirmed that the organic electroluminescent element of this embodiment was considerably improved in the emission efficiency and the drive lifetime.

(Embodiment 4) In this embodiment, an organic electroluminescent element was formed in the same way as Embodiment 1 except that a mixed film of an aromatic amine compound and lithium was used as a buffer layer and the characteristics were evaluated. As the aromatic amine compound, TPT shown in (Chemical Formula 1), TPD which was  
 15 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, and MTDATA which was 4,4',4''-tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenyl amine were used.

[0045] The result was shown in (Table 3) below.

[0046]

[Table 3]

Aromatic amine	Emission efficiency (cd/A)	Drive lifetime (time)
TPT	2.8	250
TPD	2.3	180

m-MTDATA	2.5	230
----------	-----	-----

[0047] By (Table 3), it was confirmed that the organic electroluminescent element of this embodiment was considerably improved in the emission efficiency and the drive lifetime.

(Embodiment 5) In this embodiment, an organic electroluminescent element was formed in the same way as Embodiment 1 except that only a porphyrin compound shown in (Table 4) was used as a buffer layer and the characteristics were evaluated.

[0048] The result was shown in (Table 4) below.

[0049]

[Table 4]

Porphyrin compound	Emission efficiency (cd/A)	Drive lifetime (time)
2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphin	2.5	250
2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphin copper	2.3	230
2,7,12,17-tetra-t-butyl-5,10,15,20-tetraaza-21H,23H-porphyrin	2.1	240

[0050] By (Table 4), it was confirmed that the organic electroluminescent element of this embodiment was considerably improved in the emission efficiency and the drive lifetime.

[0051]

[Effect of the Invention] As described above, by the invention, a buffer layer which was provided in contact with a cathode within a pair of electrodes contains at least a porphyrin compound and a metal having a work function of 4.0 eV or less, thereby such an advantageous effect that an organic electroluminescent element in which emission efficiency was high and a drop in luminance was small when drive lifetime was spent can be obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A configuration diagram of an organic electroluminescent element in an embodiment of the invention.

[Explanation of Reference]

- 1        glass substrate
- 2        transparent electrode
- 3        hole transporting layer
- 5 4       light emitting layer
- 5        buffer layer
- 6        cathode

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297474

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) InCl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

B

C 0 9 K 11/06

6 4 5

C 0 9 K 11/06

6 4 5

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-94319

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月 7 日

(72) 発明者 福山 正雄

神奈川県川崎市多摩区東三田 3 丁目10番 1  
号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 鈴木 睦美

神奈川県川崎市多摩区東三田 3 丁目10番 1  
号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 宮本 明人

神奈川県川崎市多摩区東三田 3 丁目10番 1  
号 松下技研株式会社内

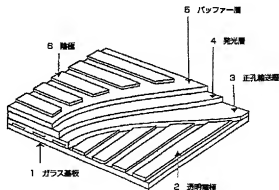
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 陰極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物あるいは芳香族アミン化合物と仕事関数が 4.0 eV 以下の金属を少なくとも含む層、または特定のポルフィリン化合物を含む層である有機発光素子であり、発光効率が高く駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子が提供される。



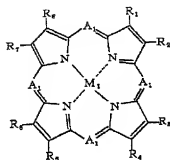
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属を少なくとも含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 ポルフィリン化合物が、一般式(1)で示されるものであることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

## 【化1】

(1)



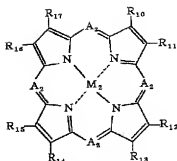
(ただし、 $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基を示し、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ は共同で環を形成してもよく、 $A_1$ は $-N=$ あるいは $-CR_9=$ を示し、 $R_9$ は水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基であり、 $M_1$ は水素原子、金属原子、金属酸化物、ハロゲン化金属または1価の有機残基を有する金属である。)

【請求項3】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、芳香族アミン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属を少なくとも含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 仕事関数が4.0 eV以下の金属が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である請求項1から3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、一般式(2)で記述されるポルフィリン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化2】



(ただし、 $R_{10} \sim R_{13}$ は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基を示し、 $A_5$ は $-N=$ あるいは $-CR_{18}=$ を示し、 $R_{18}$ は水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基であり、 $M_2$ は水素原子、金属原子、金属酸化物、ハロゲン化金属または1価の有機残基を有する金属である。)

【請求項6】 陰極が、仕事関数が4.0 eV以上の金属からなることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、特に低い駆動電圧、高輝度、安定性に優れた有機電界発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、自己発光のために液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため、旧来多くの研究者によって研究されてきた。現在、実用レベルに達し商品化されている電界発光素子としては、無機材料のZnSを用いた素子がある。しかし、この様な無機の電界発光素子は発光のための駆動電圧として200V程度必要であるため、広く使用されるには至っていない。

【0003】これに対して、有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来、実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にコダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子により、その特性が飛躍的に進歩した。(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年) 彼らは、蒸着層の構造が安定であって電子を輸送することのできる蛍光体と、正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。

【0004】これによって、有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000 cd/m<sup>2</sup>以上の発光が得られるようになった。この様な有機電界発光素子の基本的な発光特性は、非常に優れており、現在

その実用化を妨げている最も大きな課題の一つは安定性の不足にある。具体的には、発光輝度が低下したり、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生したり、素子の短絡により破壊が起きてしまうことである。このような特性劣化の要因の一つに陰極と有機層との界面の問題が考えられ、課題を解決のために陰極に接する有機層を改良することが検討されている。

【0005】具体的には有機発光層と陰極の間に芳香族アミン化合物からなる界面層を設けたり（特開平6-267658号公報）、アルカリ金属化合物を含む電子注入層を設けること（特開平9-17574号公報）などが開示されているが、これらではまだ不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来の技術においては、発光輝度が低下したり、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生したりして、安定性が不十分であることが大きな課題である。

【0007】本発明は、発光効率がよく駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子を提供することを目指すとする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、陰極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物あるいは芳香族アミン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属を少なくとも含む層、または特定のポルフィリン化合物を含む層である有機発光素子である。

【0009】このような構成によれば、発光効率がよく駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子が提供される。

【0010】

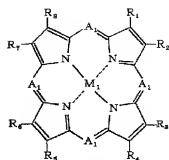
【発明の実施の形態】本発明の請求項1記載の本発明は、一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属を少なくとも含むものである有機電界発光素子であり、ポルフィリン化合物は通常正孔輸送材として考えられているが、上記の構成で用いることにより、陰極からの電子注入が改善されるため、発光効率がよく駆動寿命がながくなるという作用を有する。

【0011】請求項2に記載の発明は、ポルフィリン化合物が一般式(3)で示されるものである。

【0012】

【化3】

(3)



【0013】（ただし、 $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基を示し、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ は共同で環を形成してもよく、 $A_1$ は $-N=$ あるいは $-CR_9=$ を示し、 $R_9$ は水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基であり、 $M_1$ は水素原子、金属原子、金属酸化物、金属ハロゲン化合物または1価の有機残基を有する金属である。）

これにより、 $R_1 \sim R_9$ の1価の有機残基としては、分岐してもしなくてもよいアルキル基、置換または無置換のアリール基、ビニル基やアリル基等の不飽和炭化水素基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、アミノ基、アミノアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、置換または無置換の3員環以上の複素環等が用いられ得る。また、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、 $R_7$ と $R_8$ は、共同で環を形成してもよく、特に芳香族環のベンゼン環やナフタレン環等を形成した場合にはベンゾポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物などと呼ばれる化合物群となる。このような化合物は安定性が向上したものが得られるという作用を有する。

【0014】また、 $M_1$ は2価の水素原子、1価または2個の金属原子、金属酸化物、ハロゲン化金属または1価の有機残基を有する金属であり、金属原子としてはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Sr、Ba、Ca、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mn、Cr、Al、Ga、Sn、Si、Ge、Se、Te、Pb、V、Pt、Pd、Cd等が用い得る。さらに、1価の有機残基としては、分岐してもしなくてもよいアルキル基、置換または無置換のアリール基、ビニル基やアリル基等の不飽和炭化水素基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、アミノ基、アミノアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、置換または無置換の3員環以上の複素環等が用いられ得る。



【0015】具体的には、ボルフィン、エチオボルフィン、メソボルフィン、プロトボルフィン、プロトボルフィン亜鉛、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィン銅、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィンマグネシウム、5, 10, 15, 20-テトラフェニルボルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルボルフィン銅、5, 10, 15, 20-テトラビリジボルフィン、テトラベンゾボルフィン、5, 10, 15, 20-テトラアザボルフィン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-5, 10, 15, 20-テトラアザボルフィン、2, 7, 12, 17-テトラアザボルフィン-5, 10, 15, 20-テトラアザボルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-5, 10, 15, 20-テトラアザボルフィン、5, 10, 15, 20-テトラアザボルフィン銅、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、鉛フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、錳フタロシアニン、塩化銅フタロシアニン、塩化アルミフタロシアニン、チタニウムフタロシアニン、ナフタロシアニン、銅ナフタロシアニン銅、コバルトナフタロシアニン、銅-4, 4', 4'', 4'''-テトラアザフタロシアニン等が挙げられる。

【0016】請求項3に記載の発明は、一対の電極の間には有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、芳香族アミン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属を少なくとも含むものである有機電界発光素子であり、芳香族アミン化合物は通常正孔輸送材として考えられているが、上記の構成で用いると、陰極からの電子注入が容易に起こり発光効率が大幅に上昇し、このために駆動時の輝度の低下を低減することが可能となるという作用を有する。

【0017】上記の芳香族アミン化合物としては有機電界発光素子に通常用いられているものでよく、芳香族第3級アミン化合物、スターバーストアミン、芳香族アミノオリゴマーなどがよい。特に、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、特開平8-100172号公報で開示されている芳香族アミン化合物は耐熱性が向上したものであり最適である。また、仕事関数が4.0 eV以下の金属としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、スカンジウム、イットリウム等がある。

【0018】請求項4に記載の発明は、仕事関数が4.0 eV以下の金属としてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であるとして、特に、Li, Mg, Ca, Sr等が好適である。上記バッファ層の形成方法としては真空蒸着法により上記のボルフィン化合物あるいは芳

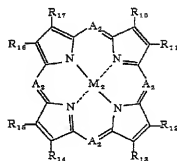
香族アミン化合物と仕事関数が4.0 eV以下の金属をそれぞれ別の蒸着源から蒸着する方法が好適であるが、他の薄膜形成方法を用いてもよい。上記バッファ層の膜厚は0.5 nm以上であればよく膜厚を厚くしても特性変化は小さい。

【0019】請求項5に記載の発明は、一対の電極の間には有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、一般式(4)で記述されるボルフィン化合物を含むものである有機電界発光素子である。

【0020】

【化4】

(4)



【0021】(ただし、 $R_{10} \sim R_{16}$ は同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基を示し、 $A_1$ は $-N=$ あるいは $-CR_{18}=$ を示し、 $R_{18}$ は水素原子、ハロゲンまたは1価の有機残基であり、 $M_2$ は水素原子、金属原子、金属酸化物、ハロゲン化金属または1価の有機残基を有する金属である。)

また、 $R_{10} \sim R_{16}$ の1価の有機残基としては、分歧してもなくてもよいアルキル基、置換または無置換のアリール基、ビニル基やアリル基等の不飽和炭化水素基、カルボキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アシル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、アミノ基、アミノアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、置換または無置換の3員環以上の複素環等が用いられる。

【0022】また、 $M_2$ は2個の水素原子、1個または2個の金属原子、金属酸化物、ハロゲン化金属または1価の有機残基を有する金属であり、金属原子としてはLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Cr, Al, Ga, Sn, Si, Ge, Sc, Ti, Pb, V, Pt, Pd, Cd等が用い得る。さらに、1価の有機残基としては、分歧してもなくてもよいアルキル基、置換または無置換のアリール基、ビニル基やアリル基等の不飽和炭化水素基、カルボキシル基、カルボキシル基

ル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシル基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ニトロ基、アミノ基、アミノアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、置換または無置換の3員環以上の複素環等が用いられる。

【0023】具体的には、ポルフィン、エチオポルフィン、メソポルフィン、プロトポルフィン、プロトポルフィン亜鉛、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィン銅、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィンマグネシウム、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィン銅、5, 10, 15, 20-テトラピリジルポルフィン、5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、2, 7, 12, 17-テトラセブチル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラアザポルフィリン銅等が挙げられる。

【0024】請求項6に記載の発明は、請求項1から5のいずれかに記載の有機電界発光素子において、陰極が仕事関数が4.0 eV以上の金属からなる有機電界発光素子であり、発光効率が高く、駆動寿命が長い素子が可能となるという作用を有する。具体的にはアルミニウム、銀、銅、金、銲、インジウム、マンガ、ニッケル、白金などが好適である。なお、発光材としては各種の蛍光性金属錯体化合物、オキサゾール誘導体やスチリル誘導体などの蛍光性有機色素化合物、ポリパラフェニレンビニレンなどの蛍光性高分子化合物など各種の蛍光材料を用いることができる。また、発光層にキナクリドンやクマリン、ルペリン、ペリレンなどの各種蛍光材料をドーパントとして添加することによりさらに高効率、高輝度、高信頼性の有機電界発光素子を作製することができる。

【0025】また、本発明の素子構造としては以下のものが挙げられるが、陰極に接してバッファ層が設けられていれどどのようなものでもよい。また、通常は基板の上に陰極から陽極の順に積層するが、これとは逆に基板の上に陰極から陽極の順に積層してもよい。

【0026】陰極/発光層/バッファ層/陰極  
陰極/正孔輸送層/発光層/バッファ層/陰極  
陰極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/バッファ層/陰極  
陰極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/バッファ層/陰極  
陰極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/

バッファ層/陰極

【0027】

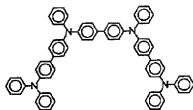
【実施例】以下に、本発明の具体例を説明する。

【0028】以下の実施例では、正孔輸送材として(化5)で示す無置換トリフェニルアミン四量体(TPT)を、発光材としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下A1qという。)、を、陰極としてアルミニウムを用い、陽極、正孔輸送層、発光層、バッファ層、陰極の順に積層した素子の構成を代表的に示すが、本発明はこの構成に限定されるものではない。

【0029】

【化5】

(5)



【0030】(実施例1)本実施例の電界発光素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上面に、正孔輸送層3、発光層4、バッファ層5、陰極6の順に蒸着して作製した構成を有する。

【0031】まず、十分に洗浄したガラス基板(ITO電極は成膜済み)、TPT、A1q、銅フタロシアニン、アルミニウム及びリチウムを蒸着装置にセットした。ついで、 $2 \times 10^{-4}$  torrまで排気した後、0.1 nm/秒の速度でセットしたTPTを蒸着し正孔輸送層を50 nm形成した。ついで、セットした発光材のA1qを0.1 nm/秒の速度で蒸着し、膜厚25 nmの発光層を形成した。

【0032】次に、銅フタロシアニンとリチウムを異なる蒸着源より蒸着し、銅フタロシアニンとリチウムからなるバッファ層を25 nm積層した。その後、アルミニウムの蒸着を0.5 nm/秒の速度で行い、その厚さを150 nmとした。なお、これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行い、膜厚は水晶振動子によってモニターした。

【0033】そして、素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引続き特性測定を行った。ここで、得られた素子の発光効率は、発光輝度500 cd/m<sup>2</sup>の場合の値で定義した。また、駆動寿命は初期輝度1000 cd/m<sup>2</sup>として一定電流で駆動したときに、輝度が初期の半分の500 cd/m<sup>2</sup>になるまでの時間で定義した。

【0034】その結果、本実施例においては、発光特性

は3.1cd/A、駆動寿命は510時間であった。

【0035】一方、比較のために、バッファ層を設けない以外は同様にして有機電界発光素子を作製し、特性を調べた。その結果、発光効率は0.7cd/A、駆動寿命は1時間以下であった。

【0036】以上より、本実施例の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が大幅に改善されていることが確認された。

ボルフィリン化合物	発光効率 (cd/A)	駆動寿命 (時間)
5,10,15,20-テトラフェニル-2H,23H-ボルフィリン	2.8	350
亜鉛フタロシアニン	2.9	440
塩化亜鉛フタロシアニン	3.1	420
銅フタロシアニン	3.0	430

【0040】(表1)より、本実施例の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が大幅に改善されていることが確認された。

【0041】(実施例3)本実施例では、バッファ層として銅フタロシアニンと(表2)示す金属の混合膜を

【0037】(実施例2)本実施例では、バッファ層として(表1)に示したボルフィリン化合物とリチウムの混合膜を用いた以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0038】その結果を、以下の(表1)に示す。

【0039】

【表1】

用いた以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0042】その結果を、以下の(表2)に示す。

【0043】

【表2】

金属	仕事関数 (eV)	発光効率 (cd/A)	駆動寿命 (時間)
リチウム	2.9	3.1	510
マグネシウム	3.7	2.8	450
カルシウム	2.9	2.9	490
アルミニウム	4.3	0.8	1
銀	4.3	0.5	1

【0044】(表2)より、本実施例の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が大幅に改善されていることが確認された。

(実施例4)本実施例では、バッファ層として芳香族アミン化合物とリチウムの混合膜を用いた以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。芳香族アミン化合物としては(化1)に示したTPT、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンであるTFPD、及び4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンであるMTDATAを用いた。

【0045】その結果を、以下の(表3)に示す。

【0046】

【表3】

芳香族アミン	発光効率 (cd/A)	駆動寿命 (時間)
TPT	2.8	250
TFPD	2.3	180
m-MTDATA	2.5	230

【0047】(表3)より、本実施例の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が大幅に改善されていることが確認された。

(実施例5)本実施例では、バッファ層として(表4)に示したボルフィリン化合物のみを用いた以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製し、その特性を評価した。

【0048】その結果を、以下の(表4)に示す。

【0049】

【表4】

ポルフィリン化合物	発光効率 (cd/A)	駆動寿命 (時間)
2,3,7,8,12,13,17,18-オクタニル-21H,23H-ポルフィン	2.5	250
2,3,7,8,12,13,17,18-オクタニル-21H,23H-ポルフィン	2.3	230
2,7,12,17-テトラセブチル-5,10,15,20-テトラアザ-21H,23H-ポルフィン	2.1	240

【0050】（表4）より、本実施例の有機電界発光素子は、発光効率、駆動寿命が大幅に改善されていることが確認された。

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、一対の電極の内の陰極に接して設けたバッファ層が、ポルフィリン化合物と仕事関数が4.0eV以下の金属を少なくとも含むものとするにより、発光効率が高く駆動寿命時の輝度の低下が小さい有機電界発光素子が得られるという有利な効果を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における有機電界発光素子の構成図

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 バッファ層
- 6 陰極

【図1】

